

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003800

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-060851  
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/003800

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

11.04.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 3月 4日

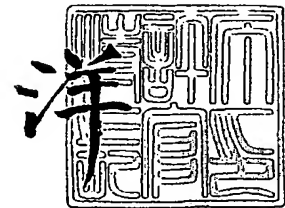
出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-060851  
[ST. 10/C]: [JP2004-060851]

出 願 人  
Applicant(s): 三菱化学株式会社

2005年 3月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2005-3025896

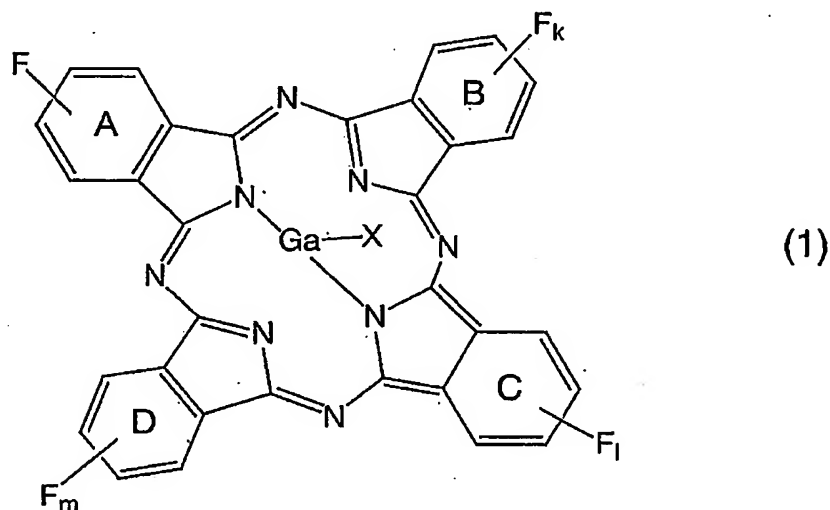
【書類名】 特許願  
【整理番号】 J10995  
【提出日】 平成16年 3月 4日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03G 5/06370  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000番地 三菱化学株式会社  
                                内  
    【氏名】 和田 光央  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000番地 三菱化学株式会社  
                                内  
    【氏名】 井田 和孝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県小田原市成田 1060番地 三菱化学株式会社内  
    【氏名】 藤井 章照  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005968  
    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100103997  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 長谷川 暁司  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 035035  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

導電性基体上に感光層を有する電子写真用感光体において、該感光層中に下記一般式(1)で表されるフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【化1】



(式(1)中、Xはハロゲン原子を表し、k, l, mは置換するフッ素原子の個数を表す。k, l, mは、各々独立に0~4の整数である。)

## 【請求項2】

式(1)中、k, l, mが、いずれも1であることを特徴とする、請求項1に記載の電子写真感光体。

## 【請求項3】

式(1)に示されるフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物が、Cu K $\alpha$ 特性X線に対するX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $2\theta$  ( $\pm 0.2^\circ$ ) の、 $7.0^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $27.2^\circ$ にピークを有するもの、または、 $6.9^\circ$ 、 $16.0^\circ$ 、 $26.4^\circ$ にピークを有するものであることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の電子写真感光体。

【書類名】明細書

【発明の名称】電子写真感光体

【技術分野】

【0001】

本発明は新規なフタロシアニン化合物を用いた電子写真用感光体に関するものである。さらに詳しくは、フッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物を含有する感光層を有する高性能の新規な電子写真用感光体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電子写真感光体の感光層には、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン等の無機系の光導電性物質が広く用いられていたが、近年では、有機系の光導電性物質を電子写真用感光体の感光層に用いる研究が進み、そのいくつかが実用化された。有機系の光導電性物質は無機系のものに比し、軽量である、成膜が容易である、感光体の製造が容易である、種類によっては透明な感光体を製造できる、材料が無公害である等の利点を有する。

【0003】

感光層の構成としては、電荷発生物質と電荷輸送物質とが同一層に存在し、バインダー樹脂中に分散された単層型感光層と、電荷キャリアの発生と移動の機能を別々の化合物に分担させるいわゆる機能分離型の感光層が知られており、中でも電荷発生物質がバインダー樹脂中に分散された電荷発生層および電荷輸送物質がバインダー樹脂中に分散された電荷輸送層からなる積層型感光層が高感度化に有効であることから、開発の主流となっており、このタイプによる有機系感光体の実用化も行なわれている。

【0004】

電荷発生物質としての有機系光導電性物質としては、無金属フタロシアニン、金属含有フタロシアニンなどのフタロシアニン材料、ペリノン系顔料、インジゴ、チオインジゴ、キナクリドン、ペリレン系顔料、アントラキノン系顔料、アゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、トリスアゾ系顔料、テトラキス系アゾ顔料、シアニン系顔料、多環キノン、ピリリウム塩、チオピリリウム塩、アントアントロン、ピラントロン等の各種有機顔料および染料が知られている。

【0005】

特に、フタロシアニン系材料は長波長領域での感度が高く、種々のものが知られており、特定の結晶形を有するチタニルフタロシアニン化合物が、特に感度が優れていることが知られている（例えば、特許文献1 参照）。

【特許文献1】特開平2-008256号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

機器の小型化や、省エネルギー化に対する要請から、感光材料のさらなる高感度化が期待される一方で、温度や湿度の異なる種々の使用環境においても良好な画像を形成するために、感度、応答性、残留電位などの使用環境変化に対する特性変動が少なく、バランスのとれた感光体が望まれている。

このような要求に対して、従前知られた特定結晶を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、感度に優れるものの使用環境変化に対する特性変動が大きく、特性バランスが悪く、電子写真特性として不十分な点があった。

【0007】

本発明では、温度や湿度の異なる種々の使用環境においても、感度、応答性、残留電位などの使用環境変化に対する特性変動が少なく、バランスのとれた感光体電子写真用感光体を提供することを目的とする。

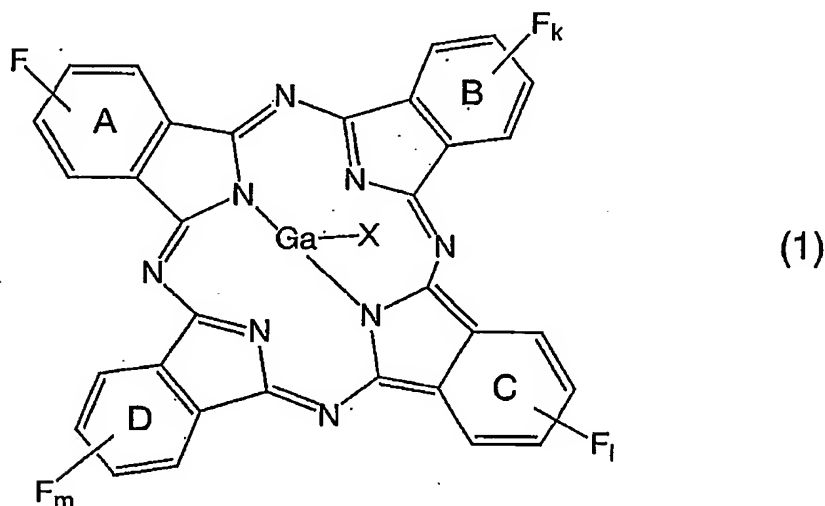
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記目的に適した有機系の光導電性化合物について鋭意研究した結果、特定のフタロシアニン化合物が好適であることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明の要旨は、導電性基体上に感光層を有する電子写真用感光体において、該感光層中に下記一般式(1)で表されるフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体に存する。

【0009】

【化2】



【0010】

(式(1)中、Xはハロゲン原子を表し、k, l, mは置換するフッ素原子の個数を表す。k, l, mは、各々独立に0~4の整数である。)

【発明の効果】

【0011】

本発明による電子写真感光体は、露光後の感光体表面電位が、使用環境の変化によって影響を受けにくく、電気特性のバランスが良く、繰り返し使用する際に使用環境が変化しても特性の変動が小さく、これによって、長期間の使用において、種々の環境において画像特性が安定した電子写真感光体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本発明の実施形態の代表例であって、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において適宜変形して実施することができる。

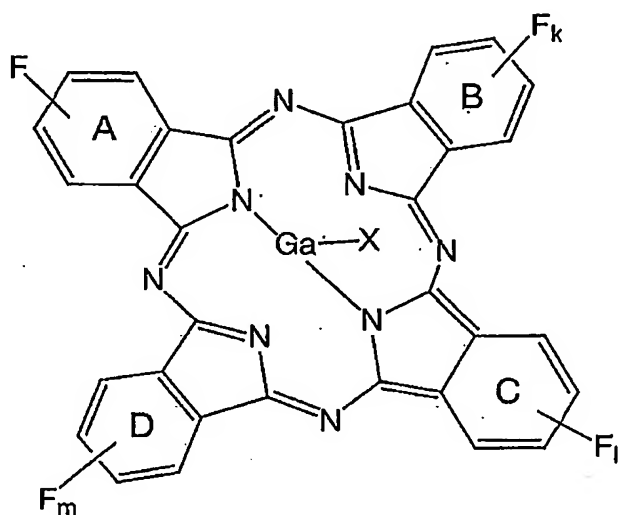
本発明の電子写真感光体は、フッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物を含有する感光層を有する。

＜フッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物＞

本発明で用いられるフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物は、フタロシアニン環の芳香族環上にフッ素原子が置換したフタロシアニン環を有し、該フタロシアニン環がガリウム金属に配位した、下記一般式(1)で表される化合物である。

【0013】

## 【化3】



(1)

## 【0014】

式(1)中、Xはハロゲン原子を表し、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ は置換するフッ素原子の個数を表す。 $k$ 、 $l$ 、 $m$ は、各々独立に0~4の整数である。

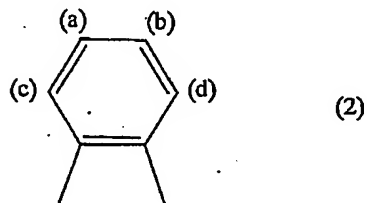
$k$ 、 $l$ 、 $m$ は、各々独立して0~4の整数を表わすが、フッ素原子の数が少な過ぎると、所望の帯電性、残留電位を得られないことから、 $1 \leq k + l + m$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $3 \leq k + l + m$ である。一方、フッ素原子の数が多過ぎても、所望の帯電性、残留電位を得られないことから、 $k + l + m \leq 6$ の式を満たすことが好ましく、また、原料となるフタロニトリル、無水フタル酸、1,3-ジイミノイソインドリン等は置換基を有する数が増えるほど単価が高くなる傾向があることから、製造コスト面を考慮すると、 $k + l + m \leq 5$ を満たすことがより好ましい。得られるフッ素置換ガリウムフタロシアニンの光導電性の点から、 $k + l + m = 3$ を満たすことが特に好ましく、製造原料の汎用性を考慮すると、 $k = l = m = 1$ であることが特に好ましい。

## 【0015】

フッ素原子がフタロシアニン環の六員環に結合する位置としては、以下の式(2)において(a)~(d)で表わされる4つの位置が挙げられる(なお、式(2)は、式(1)の六員環部分の部分構造を表わす。)が、その結合位置は特に制限されず、(a)~(d)何れの位置に結合していてもよい。但し、一つの位置に二つのフッ素原子が結合することはない。

## 【0016】

## 【化4】



(2)

## 【0017】

例えば、 $k = l = m = 1$ の場合、後述する製造方法において用いる原料の種類を選択することにより、フッ素原子が六員環の(a)または(b)の位置に結合した構造と、(c)または(d)の位置に結合した構造とをある程度製造し分けることが可能である。具体

的には、原料の一つであるモノフルオロフタロニトリルの異性体のうち、4-フルオロフタロニトリルのみを使用すると、全てが(a)または(b)の位置に結合した構造のフッ素置換ガリウムフタロシアニンが、また、3-フルオロフタロニトリルのみを使用すると、全てが(c)または(d)の位置に結合した構造のフッ素置換ガリウムフタロシアニンが、それぞれ得られることになる。

#### 【0018】

勿論、これらのフルオロフタロニトリルの異性体を適宜併用することにより、(a)、(b)、(c)、(d)の結合位置が混在するフッ素置換ガリウムフタロシアニンを得ることも可能である。但し、製造コストを考慮すると、原料として4-フルオロフタロニトリルを使用することが好ましいことから、 $k=1=m=1$ のフッ素置換ガリウムフタロシアニンの構造としては、全てが(a)または(b)の位置に結合した構造が好ましい。

#### 【0019】

更に、置換しているフッ素の総数が2個以上である場合には、フッ素置換ガリウムフタロシアニンの構造異性体が存在する。例えば、全てのフッ素原子が(a)または(b)の位置に結合したフッ素置換ガリウムフタロシアニンにおいて、各々のフッ素の結合位置の組み合わせに応じて、6種類の構造異性体が存在することになる(これらの構造異性体に便宜上(I)～(VI)の符号を付して表わす。)。各構造異性体(I)～(VI)におけるフッ素原子の結合位置の組み合わせを、以下の表1に示す。構造異性体(III)～(VI)については複数の組み合わせが考えられるが、表1ではそのうちの一つの組み合わせを代表例として示す。

#### 【0020】

【表1】

表1

異性体の種類	六員環に対する結合位置の組み合わせ(代表例)			
	環A	環B	環C	環D
(I)	(a)	(a)	(a)	(a)
(II)	(b)	(b)	(b)	(b)
(III)	(a)	(a)	(a)	(b)
(IV)	(b)	(b)	(b)	(a)
(V)	(a)	(b)	(a)	(b)
(VI)	(a)	(a)	(b)	(b)

#### 【0021】

本発明のフッ素置換ガリウムフタロシアニンは、上述の構造異性体(I)～(VI)の何れかに限定されるものではなく、何れか1種の単体でも2種以上の混合物でもよいが、通常は6種の構造異性体(I)～(VI)全ての混合物として得られる。この場合、各構造異性体(I)～(VI)の組成比についても特に限定されない。

また、本発明のフッ素置換ガリウムフタロシアニンは、置換しているフッ素の数が異なる化合物の組成物であっても構わない。

#### 【0022】

##### <フッ素置換ガリウムフタロシアニンの製造方法>

本発明のフッ素置換ガリウムフタロシアニンは、公知のフタロシアニンの製造方法を用いて製造することができる。製造方法の例としては、フッ素置換フタロニトリルと金属ハロゲン化物等の金属塩とを加熱融解または有機溶媒の存在下で加熱するフタロニトリル法、フッ素置換1,3-ジイミノイソインドリン等のインドリン系化合物と金属ハロゲン化物等の金属塩とを加熱融解または有機溶媒の存在下で加熱する方法、フッ素置換無水フタル酸を尿素及び金属ハロゲン化物等の金属塩と加熱融解または有機溶媒の存在下で加熱するワイラー法、フッ素置換シアノベンズアミドと金属塩とを反応させる方法、フッ素置換ジリチウムフタロシアニンと金属塩とを反応させる方法等が挙げられる。

## 【0023】

本発明のフッ素置換ガリウムフタロシアニンの合成は、有機溶媒の存在下で行なうことが好ましい。無溶媒条件下で合成を行なうと、例えばフッ素置換クロロガリウムフタロシアニン（即ち、上記一般式（1）においてYが塩素原子である化合物）を合成する場合、フタロシアニン環にもクロロ化が起こってしまい、所望の構造のフッ素置換クロロガリウムフタロシアニンが得られなくなる場合がある。また、有機溶媒を使用しないと、反応時に存在する不純物や未反応原料、反応により生じる副生物等がフタロシアニン固体中に取り込まれてしまい、得られるフッ素置換ガリウムフタロシアニンの光導電特性に悪影響を及ぼすおそれがある。

## 【0024】

合成に用いる有機溶媒としては、反応に対して不活性であり、且つ高沸点である溶媒が好ましい。具体例としては、 $\alpha$ -クロロナフタレン、 $\beta$ -クロロナフタレン、 $o$ -ジクロロベンゼン、ジクロロトルエン等のハロゲン化芳香族系溶媒； $\alpha$ -メチルナフタレン、 $\beta$ -メチルナフタレン、テトラヒドロナフタレン（テトラリン）等のアルキル化芳香族系溶媒；ジフェニルメタン、ジフェニルエタン等のジアリール化脂肪族系溶媒；メトキシナフタレン等のアルコキシ化芳香族系溶媒；エチレングリコール等の多価アルコール系溶媒；ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ブチルセルソルブ等のエーテル系溶媒；キノリン等の複素環芳香族系溶媒；スルホラン、ジメチルスルホキシド、 $N$ -メチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリノン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらの中でも、ハロゲン化芳香族系溶媒、アルキル化芳香族系溶媒または非プロトン性極性溶媒が好ましい。これらの溶媒は単独で用いても良く、二種以上を組み合わせる混合溶媒として用いても良い。

## 【0025】

フタロニトリル法を用いる場合、フッ素置換フタロニトリルとハロゲン化ガリウム化合物とを、上記の有機溶媒中で25～300℃で攪拌または加熱しながら攪拌することにより、本発明のフッ素置換ガリウムフタロシアニンを製造することができる。また、必要に応じて4級アンモニウム塩、尿素、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン（DBU）等の触媒を添加し反応を行なっても良い。

## 【0026】

より具体的な例として、Xが塩素原子である場合には、フッ素置換フタロニトリルをガリウム源であるGaCl<sub>3</sub>と混合し、 $\alpha$ -クロロナフタレン溶媒中で、200℃で12時間程度反応させることにより合成可能である。

式（1）に示される化合物の合成に際しては、合成反応時、単一のフッ素化フタロニトリル原料を使用すると、フタロシアニン骨格の4つのフェニル環上のフッ素原子数が一定のフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物を得ることが出来るし、合成反応時、フッ素置換基数の異なるフタロニトリル原料を共に使用すれば、フタロシアニン骨格の4つのフェニル環上のフッ素原子数が異なるフタロシアニン化合物の混合物を得ることが出来るが、本発明ではいずれの化合物、または混合物でもよい。フッ素化フタロニトリル原料の等価体としては、フッ素置換ジイミノイソインドリン、フッ素置換フタル酸、フッ素置換無水フタル酸、フッ素置換シアノベンズアミドなども利用可能である。

## 【0027】

このようにして得られるフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物では、フッ素置換基数は原料の選択に依存し、原理的にはフッ素置換基数が1から13までのフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物が合成可能である。一例を示すと、無置換フタロニトリルとモノフルオロフタロニトリルとを使用すれば、フッ素置換基数が0, 1, 2, 3, 4のフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物が得られ、無置換フタロニトリルとテトラフルオロフタロニトリルとを使用すれば、フッ素置換基数が0, 4, 8, 12のフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物が得られ、モノフルオロフタロニトリルとテトラフルオロフタロニトリルとを使用すれば、フッ素置換基数が4, 7, 10, 13のフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物が得られる。また、合成時のそれぞれのフタロニトリルの混合量比

を変えれば、特定のフッ素置換基数をもつフッ素置換ガリウムフタロシアニンの比率を多くしたり、実質的に含まれないものとすることも可能である。ここで、実質的に含まれないとは、当該フッ素置換ガリウムフタロシアニンを、その効果が確認できない程度微量含有していても含まないものと見なすという意である。

#### 【0028】

原料となるフッ素置換フタロニトリルまたはその等価体は、原料の入手の容易さ、コストの観点からは、フッ素原子数が少ないものが好ましく、モノフルオロフタロニトリルあるいはその等価体の使用が好ましい。

得られたフッ素置換ガリウムフタロシアニンは、そのまま電子写真感光体の感光層に用いられることもあるが、特定の結晶型とするために、さらに処理を加える場合もある。フッ素置換ガリウムフタロシアニンが、異なるフッ素置換基数をもつガリウムフタロシアニンからなる場合、合成で得られた組成成分の分布の変化により、結晶型が変化することがあり、特に、フッ素置換基数が2つ以上のフッ素置換フタロニトリルあるいはその等価体を原料にしてフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物を合成する際には、得られたフッ素置換ガリウムフタロシアニンにおいてフッ素置換基の大きさに由来すると考えられる結晶型の変動が起りやすくなるため、原料の組み合わせから考えた最もフッ素置換基数の多いフッ素置換ガリウムフタロシアニンが、得られたフッ素置換ガリウムフタロシアニン混合物中で通常1%以下、好ましくは0.1%以下で用いられる。そして、フッ素置換ガリウムフタロシアニンが異なるフッ素置換基数を持つガリウムフタロシアニンからなる場合、フッ素置換基数が最大のフッ素置換ガリウムフタロシアニンのフッ素数が7以下とすることが好ましい。

#### 【0029】

また、フッ素置換ガリウムフタロシアニンが、異なるフッ素置換基数をもつフッ素置換ガリウムフタロシアニン組成物からなる場合、結晶型の変動が起りやすく、該フッ素置換ガリウムフタロシアニン組成物を用いた電子写真感光体の各種特性を安定させる事が困難となるので、フッ素置換基数が一種のフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物を用いるのが好ましい。この場合、電気特性および原料入手の容易性の観点から、フッ素置換基の総数が、4であるものが特に好ましい。

#### 【0030】

本発明で使用するフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物は、Cu K $\alpha$ 特性X線に対するX線回折スペクトルにおいて明確なピークを有さない、いわゆる結晶性を有さない無定型物であっても（以下、これを適宜「フッ素置換ガリウムフタロシアニン無定形物」または、単に「無定形物」という。）、結晶性を有する結晶性物でもかまわないが、好ましくはCu K $\alpha$ 特性X線に対するX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ）で（1） $7.0^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $27.2^\circ$ にピークを有するもの、または（2） $6.9^\circ$ 、 $16.0^\circ$ 、 $26.4^\circ$ にピークを有するものであり、特に好ましくはフッ素置換基数が4であるフッ素置換クロロガリウムフタロシアニンである。

#### 【0031】

本発明のフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物は、電子写真感光体において電荷発生物質として使用されるが、単独で使用されても、その他のフタロシアニン化合物と共に使用されても構わない、好ましくは、その他のフタロシアニン化合物と共に使用することである。本発明のフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物が、本発明のフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物以外のその他のフタロシアニン化合物と、共に使用される場合としては、

1) フッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物の合成反応時に他のフタロシアニン化合物と同一反応系内で一緒に合成されて得られた組成物を感光層において使用する場合。

#### 【0032】

2) フッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物と他のフタロシアニン化合物を別々に合成し、これを引き続く合成、あるいは精製処理時に混ぜて処理して、最終的に得られた組成物を感光層において使用する場合。

3) フッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物と他のフタロシアニン化合物とを混合し、後述する感光層用塗布液調製方法に従い、感光層用塗布液を調製して使用する場合。

【0033】

4) 感光層用塗布液調製時に、フッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物および他のフタロシアニン化合物の塗布液をそれぞれ別々に調製し、感光層塗布時にそれぞれの塗布液を混ぜて感光層作成に使用する場合。

が、例としてあげられる。これらのうち、上記2)の例に相当する場合が好ましい。更に好ましくは、別々に合成したフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物と他のフタロシアニン化合物とからなるフタロシアニン組成物が、後述する混晶性組成物であるようにして利用することが好ましい。

＜フタロシアニン組成物および混晶性組成物＞

本発明の電子写真感光体に用いる電荷発生物質として、前項のフタロシアニン組成物を使用する場合、一般式(1)で示されるフタロシアニン環上にフッ素原子を持つフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物が成分として含有されている組成物を使用する。

【0034】

上記組成物中にはフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物以外に、好ましくはフタロシアニン骨格、ポルフィリン骨格、テトラアザポルフィリン骨格を持つフタロシアニン類縁体化合物を含有する。特に材料コスト面では、フタロシアニン化合物は好ましい。また、フタロシアニン化合物としては、無金属、あるいは金属フタロシアニンのいずれも使用することが出来るが、電子写真感光体用途では、無金属フタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、および/または、ヒドロキシガリウムフタロシアニンと共に使用することが好ましい。

【0035】

本発明のフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物と、フタロシアニン類縁体化合物は、任意の組成比率で用いることができるが、通常、該フタロシアニン組成物中、フッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物は80重量%以下の含有率で含まれる。コスト的見地からは60重量%以下が好ましく、50%以下の含有率で含有されることがさらに好ましい。

【0036】

一方で含有量が少な過ぎると、本発明の効果が十分に発揮されないことがあるので、通常、組成物中0.1重量%以上で使用され、1重量%以上で用いられることが好ましい。

該フタロシアニン組成物は、含有される各々の成分がそれぞれ独立した粒子の混合状態であっても、分子レベルで規則性のある構造であっても構わないが、結晶構造を持つ組成物であることが好ましく、特に好ましくは、混合したもとのフタロシアニン化合物およびその類縁体の結晶型とは異なる新たな結晶型を示すか、あるいは組成物に含有されるいずれか1つの化合物の結晶構造を主として示す混晶性の組成物であることが好ましい。

【0037】

また、該フタロシアニン組成物において分子レベルで規則性のある構造を形成する場合、通常、微細化によって無定型化した後、溶剤処理等によって規則性のある構造を形成する手法をとる。

微細化による無定形化の方法としては、磨砕法等の機械的な力を用いた処理方法や、アシッドペースト法、アシッドスラリー法等の化学的な処理方法の中から、任意の方法を選択して実施することができる。また、前述の方法のうち2種類以上を組み合わせることも可能である。中でも、アシッドスラリー法、アシッドペースト法では大量の酸が必要であり、製造後の廃酸の処理において大量の塩基を用いて中和しなければならず、廃棄物処理に多大なコストがかかり、且つ、大量の廃棄物が生成してしまうという非常に大きい問題があり、また、通常は、使用される酸の陰イオン由来の不純物による電気特性の特に帯電性能が低下するため、磨砕法等の機械的な力を用いた処理方法を用いることが好ましい。

【0038】

機械的な力を用いて磨砕処理を行なう場合、磨砕に用いる装置は特に制限されないが、例としては、自動乳鉢、遊星ミル、ボールミル、CFミル、ローラーミル、サンドミル、ニーダー、アトライター等が挙げられる。磨砕メディアを使用する場合、その種類は特に制限されないが、具体例としてはガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアビーズ、炭化ケイ素ビーズ、窒化ケイ素ビーズ、窒化ホウ素ビーズ等が挙げられる。磨砕時には、磨砕メディア以外にも磨砕後に容易に除去することのできる磨砕助剤を併用して実施することも可能である。磨砕助剤の例としては、食塩、ほう硝等が挙げられる。

#### 【0039】

磨砕は乾式で行なっても良く、溶剤の共存下、湿式で行なっても良い。湿式で磨砕を行なう場合、用いる溶剤は特に制限されないが、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン等の飽和脂肪族系溶媒；トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン等のハロゲン化芳香族系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒；グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール類；アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等の鎖状または環状ケトン系溶媒；ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル等のエステル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等の鎖状または環状エーテル系溶媒；ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルフォラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒；*n*-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の含窒素化合物；リグロイン等の鉱油、水などが挙げられる。中でも、湿式磨砕時の操作性を考慮すると、飽和脂肪族系溶媒、芳香族系溶媒、アルコール系溶媒、鎖状または環状ケトン系溶媒、エステル系溶媒、鎖状または環状エーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒、水が好ましい。これらの溶剤は何れか1種を単独で用いても良く、2種以上を組み合わせて混合溶剤として用いても良い。溶剤の使用量は、生産性の観点から、磨砕対象となるフッ素置換ガリウムフタロシアニン粗製物1重量部に対して通常0.01重量部以上、好ましくは0.1重量部以上、また、通常200重量部以下、好ましくは100重量部以下の範囲とする。処理温度としては、溶剤（または混合溶剤）の凝固点以上、沸点以下で行なうことが可能であるが、安全性の面から、通常10℃以上、200℃以下の範囲で行なわれる。なお、湿式磨砕を行なうための装置としては、上に例示した磨砕用の装置に加えて、ニーダー等を用いることができる。

#### 【0040】

乾式または湿式による磨砕処理の後、磨砕メディアを用いた場合にはこれを分離・除去することによって、所望のフッ素置換ガリウムフタロシアニンの微細粒子が得られる。

なお、乾式磨砕・化学的処理によって得られるフッ素置換ガリウムフタロシアニンの微細粒子は、CuK $\alpha$ 特性X線に対するX線回折スペクトルにおいて明確なピークを有さない、結晶性を有さない無定形物となる。

#### 【0041】

一方、CuK $\alpha$ 特性X線に対するX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ）で（1） $7.0^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $27.2^\circ$ にピークを有するもの、または（2） $6.9^\circ$ 、 $16.0^\circ$ 、 $26.4^\circ$ にピークを有するものを得るためには、更に以下の処理を行なって、乾式磨砕または化学的処理後の無定形物を所望の結晶型に変換する必要がある（以下、この処理を適宜「結晶型変換処理」という。）。

#### 【0042】

結晶型変換処理は、溶媒と接触させることにより行なう。溶媒との接触方法としては、粒子を溶剤中でスラリー状態とすることにより行なっても良いし、溶剤蒸気に曝す等のいかなる公知の接触方法を用いても良い。用いる溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサ

ン、オクタン、ノナン等の飽和脂肪族系溶媒；トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン等のハロゲン化芳香族系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒；グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール類；アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等の鎖状または環状のケトン系溶媒；ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル等のエステル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサラン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等の鎖状または環状のエーテル系溶媒；ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルフォラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒；*n*-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の含窒素化合物；リグロイン等の鉱油；水などが挙げられる。中でも、操作性を考慮すると、飽和脂肪族系溶媒、芳香族系溶媒、アルコール系溶媒、鎖状または環状ケトン系溶媒、エステル系溶媒、鎖状または環状エーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒、水が好ましい。これらの溶媒は何れか1種を単独で用いても良く、2種以上を組み合わせる混合溶媒として用いても良い。処理温度としては、溶媒（または混合溶媒）の凝固点以上、沸点以下で行なうことが可能であるが、安全性の面から、通常10℃以上、200℃以下の範囲で行なわれる。溶媒の使用量としては、生産性の観点から、フッ素置換ガリウムフタロシアニン無定形物1重量部に対して通常0.1重量部以上、好ましくは1重量部以上、また、通常500重量部以下、好ましくは250重量部以下の範囲とする。

#### 【0043】

なお、フッ素置換ガリウムフタロシアニン無定形物を溶媒と接触させる際には、必要に応じて攪拌等の操作を加えて、接触性を高めても良い。また、攪拌時には、湿式ガラスビーズ、アルミナビーズ、スチールビーズ、ジルコニアビーズ、炭化ケイ素ビーズ、窒化ケイ素ビーズ、窒化ホウ素ビーズ等の公知の攪拌メディアを用いてもよい。

更に、湿式磨砕処理を行なう場合には、湿式磨砕処理用の溶剤と結晶型変換処理用の溶媒として同一のものを選択することにより、湿式磨砕処理と結晶型変換処理とを同時に行なうことが可能となる。

#### 【0044】

以上の結晶型変換処理により、フッ素置換ガリウムフタロシアニンの無定形物を、上記の結晶に変換することができる。

なお、湿式磨砕処理および／または結晶型変換処理を行なった場合、目的とするフッ素置換ガリウムフタロシアニンの無定形物または結晶は、上述の溶剤および／または溶媒中に分散した湿ケーキの状態を得られることになる。この湿ケーキから、常温乾燥、減圧乾燥、熱風乾燥、凍結乾燥等の公知の方法を用いて溶剤および／または溶媒を除去し、乾燥させることにより、所望のフッ素置換ガリウムフタロシアニンの無定形物または結晶が得られる。

#### 【0045】

##### <電子写真感光体>

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体（基体）上に感光層を設けたものであれば、その構造は特に制限されない。

##### <感光層>

本発明の電子写真感光体の有する感光層の構成としては、通常知られる様態の何れの感光層の形式も用いることができるが、通常、単層型、または積層型（機能分離型）の感光層を有する。これらの中でも積層型の感光層が好ましい。本発明のフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物は、感光層における電荷発生物質の少なくとも1種として含有されることになる。

#### 【0046】

### <導電性支持体>

導電性支持体について特に制限は無いが、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属材料や、金属、カーボン、酸化錫などの導電性粉体を添加して導電性を付与した樹脂材料や、アルミニウム、ニッケル、ITO（酸化インジウム酸化錫）等の導電性材料をその表面に蒸着または塗布した樹脂、ガラス、紙等が主として使用される。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。導電性支持体の形態としては、ドラム状、シート状、ベルト状などのものが用いられる。更には、金属材料の導電性支持体の上に、導電性・表面性などの制御や欠陥被覆のために、適当な抵抗値を有する導電性材料を塗布したものをを用いても良い。

#### 【0047】

また、導電性支持体としてアルミニウム合金等の金属材料を用いた場合、陽極酸化被膜を施してから用いても良い。陽極酸化被膜を施した場合には、公知の方法により封孔処理を施すのが望ましい。

支持体表面は、平滑であっても良いし、特別な切削方法を用いたり、研磨処理を施したりすることにより、粗面化されていても良い。また、支持体を構成する材料に適当な粒径の粒子を混合することによって、粗面化されたものでも良い。また、安価化のためには、切削処理を施さず、引き抜き管をそのまま使用することも可能である。

#### 【0048】

##### <下引き層>

導電性支持体と後述する感光層との間には、接着性・ブロッキング性等の改善のため、下引き層を設けても良い。下引き層としては、樹脂、樹脂に金属酸化物等の粒子を分散したものが用いられる。

下引き層に用いる金属酸化物粒子の例としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄等の1種の金属元素を含む金属酸化物粒子、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の複数の金属元素を含む金属酸化物粒子などが挙げられる。これらは一種の粒子を単独で用いても良いし、複数の種類の粒子を混合して用いても良い。これらの金属酸化物粒子の中で、酸化チタン及び酸化アルミニウムが好ましく、特に酸化チタンが好ましい。酸化チタン粒子は、その表面に、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化珪素等の無機物、またはステアリン酸、ポリオール、シリコン等の有機物による処理を施されていても良い。酸化チタン粒子の結晶型としては、ルチル、アナターゼ、ブルックライト、アモルファスのいずれも用いることができる。また、複数の結晶状態のものが含まれていても良い。

#### 【0049】

また、金属酸化物粒子の粒径としては種々のものが利用できるが、中でも特性及び液の安定性の面から、平均一次粒径として通常1nm以上、好ましくは10nm以上、また、通常100nm以下、好ましくは50nm以下のものが望ましい。

下引き層は、金属酸化物粒子をバインダー樹脂に分散した形で形成するのが望ましい。下引き層に用いられるバインダー樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース等のセルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物等の有機ジルコニウム化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物等の有機チタニル化合物、シランカップリング剤などの公知のバインダー樹脂が挙げられる。これらは単独で

用いても良く、或いは2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。また、硬化剤とともに硬化した形で使用してもよい。中でも、アルコール可溶性の共重合ポリアミド、変性ポリアミド等は、良好な分散性、塗布性を示すことから好ましい。

#### 【0050】

下引き層に用いられるバインダー樹脂に対する無機粒子の使用比率は任意に選ぶことが可能であるが、分散液の安定性、塗布性の観点から、通常は10重量%以上、500重量%以下の範囲で使用する事が好ましい。

下引き層の膜厚は、任意に選ぶことができるが、感光体特性及び塗布性を向上させる観点から、通常は0.1 $\mu$ m以上、20 $\mu$ m以下の範囲が好ましい。

下引き層には、公知の酸化防止剤等を混合しても良い。画像欠陥防止などを目的として、顔料粒子、樹脂粒子等を含有させて用いても良い。

#### 【0051】

##### <積層型感光層>

##### ・電荷発生層

積層型感光体の場合、電荷発生層には電荷発生物質としてフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物を含有する。この場合、単独で含有されても、他の電荷発生物質と共に含有されていてもどちらでも構わない。いずれの場合もフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物を含有する電荷発生物質を、バインダー樹脂および必要に応じ他の有機光導電性化合物、色素、電子吸引性化合物等と共に、溶剤に分散または溶解し、得られた塗布液を基体上に塗布乾燥して電荷発生層を得る。

#### 【0052】

電荷発生物質と共に使用されるバインダー樹脂は、例えばポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、セルロースエステル、セルロースエーテル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリアミド、けい素樹脂等が挙げられる。

分散処理する方法としては、公知の方法、例えば、ボールミル、サンドグラインドミル、遊星ミル、ロールミル、ペイントシェーカー等の方法を用いることができる。その場合、使用する電荷発生物質とバインダー樹脂との割合は、特に制限されないが、電荷発生物質100重量部に対して、バインダー樹脂1~2000重量部、好ましくは10~500重量部の範囲である。電荷発生物質の比率が高すぎると塗布液の安定性が低下し、低すぎる場合は残留電位が高くなるので、組成比は上記範囲が適当である。

#### 【0053】

電荷発生物質分散時に使用する有機溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類が挙げられる。これらの中から適宜選択して使用され、電荷発生物質分散液が調製される。

#### 【0054】

本発明において場合により電荷発生層に添加される染料色素としては、例えばメチルバイオレット、ブリリアントグリーン、クリスタルバイオレット等のトリフェニルメタン染料、メチレンブルーなどのチアジン染料、キニザリン等のキノン染料およびシアニン染料やビリリウム塩、チアビリリウム塩、ベンゾビリリウム塩等が挙げられる。また電子吸引性化合物としては、例えばクロラニル、2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノ-1, 4-ジクロロアントラキノン、1-クロロ-5-ニトロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、フェナントレンキノ-1, 4-ジクロロアントラキノン等のキノン類；4-ニトロベンズアルデヒド等のアルデヒド

類; 9-ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、3, 5-ジニトロベンゾフェノン、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレノン、3, 3', 5, 5'-テトラニトロベンゾフェノン等のケトン類; 無水フタル酸、4-クロロナフタル酸無水物等の酸無水物; テトラシアノエチレン、テレフタルマロノニトリル、9-アントリルメチリデンマロノニトリル、4-ニトロベンザルマロノニトリル、4-(p-ニトロベンゾイルオキシ)ベンザルマロノニトリル等のシアノ化合物; 3-ベンザルフタリド、3-( $\alpha$ -シアノ-p-ニトロベンザル)フタリド、3-( $\alpha$ -シアノ-p-ニトロベンザル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド等のフタリド類等の電子吸引性化合物が挙げられる。

#### 【0055】

電荷発生層の膜厚は通常0.05~5 $\mu$ m、好ましくは0.1 $\mu$ mから2 $\mu$ m、より好ましくは0.15 $\mu$ mから0.8 $\mu$ mが好適である。また電荷発生層は上記電荷発生物質の蒸着膜であってもよい。

#### ・電荷輸送層

積層型感光体の電荷輸送層は、電荷輸送物質を含有するとともに、通常はバインダー樹脂と、必要に応じて使用されるその他の成分とを含有する。このような電荷輸送層は、具体的には、例えば電荷輸送物質等とバインダー樹脂とを溶剤に溶解または分散して塗布液を作製し、これを順積層型感光層の場合には電荷発生層上に、また、逆積層型感光層の場合には導電性支持体上に（下引き層を設ける場合は下引き層上に）塗布、乾燥して得ることができる。

#### 【0056】

電荷輸送物質としては特に限定されず、任意の物質を用いることが可能である。公知の電荷輸送物質の例としては、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン等の芳香族ニトロ化合物、テトラシアノキノジメタン等のシアノ化合物、ジフェノキノン等のキノン化合物等の電子吸引性物質、カルバゾール誘導体、インドール誘導体、イミダゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体等の複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、エナミン誘導体及びこれらの化合物の複数種が結合したもの、あるいはこれらの化合物からなる基を主鎖または側鎖に有する重合体等の電子供与性物質等が挙げられる。これらの中でも、カルバゾール誘導体、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、エナミン誘導体、及びこれらの化合物の複数種が結合したものが好ましい。これらの電荷輸送物質は、何れか1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせで併用しても良い。

#### 【0057】

バインダー樹脂は膜強度確保のために使用される。電荷輸送層のバインダー樹脂としては、例えばブタジエン樹脂、スチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、部分変性ポリビニルアセタール、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロースエステル樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂等が挙げられる。中でも、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂が好ましい。これらのバインダー樹脂は、適当な硬化剤を用いて熱、光等により架橋させて用いることもできる。これらのバインダー樹脂は、何れか1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせで用いても良い。

#### 【0058】

より好ましいバインダー樹脂としては、下記一般式(2)で示される単位の一つ或いは二種以上からなるポリカーボネート樹脂、および下記一般式(3)で示される単位の一つ或いは二種以上からなるポリアリレート樹脂が挙げられる。

#### 【0059】

## 【化5】

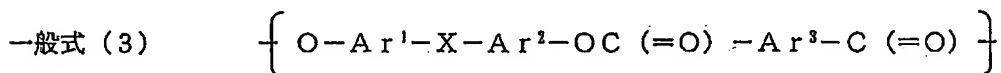


## 【0060】

ここで、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  は各々独立して置換基を有していても良いフェニル基を表す。  
 $\text{X}$ は単結合または $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ を表し、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ はおのこの独立して水素原子、アルキル基、アリール基、または連結した脂環構造を示す。

## 【0061】

## 【化6】



## 【0062】

ここで、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  及び $\text{Ar}^3$  は各々独立して置換基を有していても良いフェニル基を表す。 $\text{X}$ は単結合または $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ を表し、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ はおのこの独立して水素原子、アルキル基、アリール基、または連結した脂環構造を示す。

一般式(2)および(3)において、 $\text{O}-\text{Ar}^1-\text{X}-\text{Ar}^2-\text{O}$ はビスフェノール成分あるいはビフェノール成分の部分構造を表すが、ビスフェノール成分およびビフェノール成分の好ましい具体例としては、

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-ヒドロキシフェニル(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-(2-ヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノール成分が挙げられる。

## 【0063】

バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂100重量部に対して電荷輸送物質を20重量部以上の比率で使用する。中でも、残留電位低減の観点から30重量部以上が好ましく、更には、繰り返し使用した際の安定性や電荷移動度の観点から40重量部以上がより好ましい。一方、感光層の熱安定性の観点から、電荷輸送物質を通常は150重量部以下の比率で使用する。中でも、電荷輸送材料とバインダー樹脂との相溶性の観点から110重量部以下が好ましく、繰り返し使用時の耐久性の観点から80重量部以下がより好ましく、耐傷性の観点から70重量部以下が最も好ましい。

## 【0064】

電荷輸送層の膜厚は特に制限されないが、長寿命、画像安定性の観点、更には高解像度の観点から、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $45\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $35\mu\text{m}$ 以下の範囲とする。

必要に応じて電荷輸送層に使用される添加剤としては、成膜性、可撓性、機械的強度を向上させるために使用される周知の可塑剤や架橋剤、酸化防止剤、安定剤、増感剤、塗布性を改善するための各種レベリング剤、分散補助剤などの添加剤があげられる。可塑剤としては、例えばフタル酸エステル、りん酸エステル、エポキシ化合物、塩素化パラフィン、塩素化脂肪酸エステル、メチルナフタレンなどの芳香族化合物などが挙げられ、レベリング剤としては、例えばシリコンオイル、フッ素系オイル等があげられる。

## 【0065】

### <単層型感光層>

単層型感光層は、電荷発生物質と電荷輸送物質に加えて、積層型感光体の電荷輸送層と同様に、膜強度確保のためにバインダー樹脂を使用して形成する。具体的には、電荷発生物質と電荷輸送物質と各種バインダー樹脂とを溶剤に溶解または分散して塗布液を作製し、導電性支持体上（下引き層を設ける場合は下引き層上）に塗布、乾燥して得ることができる。

#### 【0066】

電荷輸送物質及びバインダー樹脂の種類並びにこれらの使用比率は、積層型感光体の電荷輸送層について説明したものと同様である。これらの電荷輸送物質及びバインダー樹脂からなる電荷輸送媒体中に、さらに電荷発生物質が分散される。

電荷発生物質は、積層型感光体の電荷発生物質層について説明したものと同様のものが使用できる。但し、単層型感光体の感光層の場合、電荷発生物質の粒子径を十分に小さくする必要がある。具体的には、通常 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下の範囲とする。

#### 【0067】

単層型感光層内に分散される電荷発生物質の量は、少な過ぎると十分な感度が得られない一方で、多過ぎると帯電性の低下、感度の低下などの弊害があることから、単層型感光層全体に対して通常 $0.5$ 重量%以上、好ましくは $1$ 重量%以上、また、通常 $50$ 重量%以下、好ましくは $20$ 重量%以下の範囲で使用される。

また、単層型感光層におけるバインダー樹脂と電荷発生物質との使用比率は、バインダー樹脂 $100$ 重量部に対して電荷発生物質が通常 $0.1$ 重量部以上、好ましくは $1$ 重量部以上、また、通常 $30$ 重量部以下、好ましくは $10$ 重量部以下の範囲とする。

単層型感光層の膜厚は、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下の範囲である。

#### 【0068】

### <その他の機能層>

積層型感光体、単層型感光体ともに、感光層またはそれを構成する各層には、成膜性、可撓性、塗布性、耐汚染性、耐ガス性、耐光性などを向上させる目的で、周知の酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、電子吸引性化合物、レベリング剤、可視光遮光剤などの添加物を含有させても良い。

#### 【0069】

また、積層型感光体、単層型感光体ともに、上記手順により形成された感光層を最上層、即ち表面層としてもよいが、その上に更に別の層を設け、これを表面層としてもよい。例えば、感光層の損耗を防止したり、帯電器等から発生する放電生成物等による感光層の劣化を防止・軽減する目的で、保護層を設けても良い。

保護層は、導電性材料を適当なバインダー樹脂中に含有させて形成するか、特開平9-190004号、特開平10-252377号各公報に記載のトリフェニルアミン骨格等の電荷輸送能を有する化合物を用いた共重合体を用いることができる。

#### 【0070】

保護層に用いる導電性材料としては、TPD（N，N'-ジフェニル-N，N'-ビス-（m-トリル）ベンジジン）等の芳香族アミノ化合物、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化錫、酸化チタン、酸化錫-酸化アンチモン、酸化アルミ、酸化亜鉛等の金属酸化物などを用いることが可能であるが、これに限定されるものではない。

保護層に用いるバインダー樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、シロキサン樹脂等の公知の樹脂を用いることができ、また、特開平9-190004号公報、特開平10-252377号公報の記載のようなトリフェニルアミン骨格等の電荷輸送能を有する骨格と上記樹脂の共重合体を用いることもできる。

#### 【0071】

保護層の電気抵抗は、通常 $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、 $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の範囲とする。電

気抵抗が前記範囲より高くなると、残留電位が上昇しカブリの多い画像となってしまう一方、前記範囲より低くなると、画像のボケ、解像度の低下が生じてしまう。また、保護層は像露光の際に照射される光の透過を実質上妨げないように構成されなければならない。

また、感光体表面の摩擦抵抗や、摩擦を低減、トナーの感光体から転写ベルト、紙への転写効率を高める等の目的で、表面層にフッ素系樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレン樹脂等、またはこれらの樹脂からなる粒子や無機化合物の粒子を、表面層に含有させても良い。或いは、これらの樹脂や粒子を含む層を新たに表面層として形成しても良い。

#### 【0072】

##### <各層の形成方法>

これらの感光体を構成する各層は、含有させる物質を溶剤に溶解または分散させて得られた塗布液を、支持体上に浸漬塗布、スプレー塗布、ノズル塗布、バーコート、ロールコート、ブレード塗布等の公知の方法により、各層ごとに順次塗布・乾燥工程を繰り返すことにより形成される。

#### 【0073】

塗布液の作製に用いられる溶媒または分散媒に特に制限は無いが、具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類、ギ酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、テトラクロロエタン、1, 2-ジクロロプロパン、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素類、*n*-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン等の含窒素化合物類、アセトニトリル、*N*-メチルピロリドン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤類等が挙げられる。また、これらは1種を単独でも地位手も良く、2種以上を任意の組み合わせ及び種類で併用してもよい。

#### 【0074】

溶媒または分散媒の使用量は特に制限されないが、各層の目的や選択した溶媒・分散媒の性質を考慮して、塗布液の固形分濃度や粘度等の物性が所望の範囲となるように適宜調整するのが好ましい。

例えば、単層型感光体、及び機能分離型感光体の電荷輸送層層の場合には、塗布液の固形分濃度を通常5重量%以上、通常5重量%以上、好ましくは10重量%以上、また、通常40重量%以下、好ましくは35重量%以下の範囲とする。また、塗布液の粘度を通常10cps以上、好ましくは50cps以上、また、通常500cps以下、好ましくは400cps以下の範囲とする。

#### 【0075】

また、積層型感光体の電荷発生層の場合には、塗布液の固形分濃度は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、また、通常15重量%以下、好ましくは10重量%以下の範囲とする。また、塗布液の粘度は、通常0.01cps以上、好ましくは0.1cps以上、また、通常20cps以下、好ましくは10cps以下の範囲とする。

塗布液の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等が挙げられるが、他の公知のコーティング法を用いることも可能である。

塗布液の乾燥は、室温における指触乾燥後、通常30℃以上、200℃以下の温度範囲で、1分から2時間の間、静止または送風下で加熱乾燥させることが好ましい。また、加熱温度は一定であってもよく、乾燥時に温度を変更させながら加熱を行なっても良い。

#### 【0076】

##### <画像形成装置>

本発明のフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物を含有する電子写真感光体は、使用

環境の変動に対しても、電気特性が安定しており、各種環境下で繰り返し使用することができる。従って、電子写真技術を用いた複写機、プリンタ、ファクス等の各種電子写真デバイスの用途に、好適に使用することができる。

#### 【0077】

画像形成装置（本発明の画像形成装置）の実施の形態について、装置の要部構成を示す図1を用いて説明する。但し、実施の形態は一例であって、以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限り任意に変形して実施することができる。

図1に示すように、画像形成装置は、電子写真感光体1、帯電装置2、露光装置3及び現像装置4を備えて構成され、更に、必要に応じて転写装置5、クリーニング装置6及び定着装置7が設けられる。

#### 【0078】

電子写真感光体1は、上述した本発明の電子写真感光体であれば特に制限はないが、図1ではその一例として、円筒状の導電性支持体の表面に上述した感光層を形成したドラム状の感光体を示している。この電子写真感光体1の外周面に沿って、帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5及びクリーニング装置6がそれぞれ配置されている。

帯電装置2は、電子写真感光体1を帯電させるもので、電子写真感光体1の表面を所定電位に均一帯電させる。帯電装置としては、コロトロンやスコロトロン等のコロナ帯電装置、電圧印加された直接帯電部材を感光体表面に接触させて帯電させる直接帯電装置（接触型帯電装置）帯電ブラシ等の接触型帯電装置などがよく用いられる。直接帯電手段の例としては、帯電ローラ、帯電ブラシ等の接触帯電器などが挙げられる。なお、図1では、帯電装置2の一例としてローラ型の帯電装置（帯電ローラ）を示している。直接帯電手段として、気中放電を伴う帯電、あるいは気中放電を伴わない注入帯電いずれも可能である。また、帯電時に印可する電圧としては、直流電圧だけの場合、及び直流に交流を重ねさせて用いることもできる。

#### 【0079】

露光装置3は、電子写真感光体1に露光を行なって電子写真感光体1の感光面に静電潜像を形成することができるものであれば、その種類に特に制限はない。具体例としては、ハロゲンランプ、蛍光灯、半導体レーザーやHe-Neレーザー等のレーザー、LEDなどが挙げられる。また、感光体内部露光方式によって露光を行なうようにしてもよい。露光を行なう際の光は任意であるが、例えば波長が780nmの単色光、波長600nm～700nmのやや短波長寄りの単色光、波長380nm～500nmの短波長の単色光などで露光を行なえばよい。

#### 【0080】

現像装置4は、その種類に特に制限はなく、カスケード現像、一成分絶縁トナー現像、一成分導電トナー現像、二成分磁気ブラシ現像などの乾式現像方式や、湿式現像方式などの任意の装置を用いることができる。図1では、現像装置4は、現像槽41、アジテータ42、供給ローラ43、現像ローラ44、及び、規制部材45からなり、現像槽41の内部にトナーTを貯留している構成となっている。また、必要に応じ、トナーTを補給する補給装置（図示せず）を現像装置4に付帯させてもよい。この補給装置は、ボトル、カートリッジなどの容器からトナーTを補給することが可能に構成される。

#### 【0081】

供給ローラ43は、導電性スポンジ等から形成される。現像ローラ44は、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケルなどの金属ロール、またはこうした金属ロールにシリコン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂などを被覆した樹脂ロールなどからなる。この現像ローラ44の表面には、必要に応じて、平滑加工や粗面加工を加えてもよい。

現像ローラ44は、電子写真感光体1と供給ローラ43との間に配置され、電子写真感光体1及び供給ローラ43に各々当接している。供給ローラ43及び現像ローラ44は、回転駆動機構（図示せず）によって回転される。供給ローラ43は、貯留されているトナーTを担持して、現像ローラ44に供給する。現像ローラ44は、供給ローラ43によって供給されるトナーTを担持して、電子写真感光体1の表面に接触させる。

## 【0082】

規制部材 45 は、シリコン樹脂やウレタン樹脂などの樹脂ブレード、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、真鍮、リン青銅などの金属ブレード、またはこうした金属ブレードに樹脂を被覆したブレード等により形成されている。この規制部材 45 は、現像ローラ 44 に当接し、ばね等によって現像ローラ 44 側に所定の力で押圧（一般的なブレード線圧は 5 ～ 500 g/cm）される。必要に応じて、この規制部材 45 に、トナー T との摩擦帯電によりトナー T に帯電を付与する機能を具備させてもよい。

## 【0083】

アジテータ 42 は、回転駆動機構によってそれぞれ回転されており、トナー T を攪拌するとともに、トナー T を供給ローラ 43 側に搬送する。アジテータ 42 は、羽根形状、大きさ等を違えて複数設けてもよい。

転写装置 5 は、その種類に特に制限はなく、コロナ転写、ローラ転写、ベルト転写などの静電転写法、圧力転写法、粘着転写法など、任意の方式を用いた装置を使用することができる。ここでは、転写装置 5 が電子写真感光体 1 に対向して配置された転写チャージャー、転写ローラ、転写ベルト等から構成されるものとする。この転写装置 5 は、トナー T の帯電電位とは逆極性で所定電圧値（転写電圧）を印加し、電子写真感光体 1 に形成されたトナー像を記録紙（用紙、媒体）P に転写するものである。

## 【0084】

クリーニング装置 6 について特に制限はなく、ブラシクリーナー、磁気ブラシクリーナー、静電ブラシクリーナー、磁気ローラクリーナー、ブレードクリーナーなど、任意のクリーニング装置を用いることができる。クリーニング装置 6 は、感光体 1 に付着している残留トナーをクリーニング部材で掻き落とし、残留トナーを回収するものである。

定着装置 7 は、上部定着部材（定着ローラ）71 及び下部定着部材（定着ローラ）72 から構成され、定着部材 71 または 72 の内部には加熱装置 73 が備えられている。なお、図 1 では、上部定着部材 71 の内部に加熱装置 73 が備えられた例を示す。上部及び下部の各定着部材 71, 72 は、ステンレス、アルミニウムなどの金属素管にシリコンゴムを被覆した定着ロール、更にフッ素樹脂で被覆した定着ロール、定着シートなどが公知の熱定着部材を使用することができる。更に、各定着部材 71, 72 は、離型性を向上させる為にシリコンオイル等の離型剤を供給する構成としてもよく、バネ等により互いに強制的に圧力を加える構成としてもよい。

## 【0085】

記録紙 P 上に転写されたトナーは、所定温度に加熱された上部定着部材 71 と下部定着部材 72 との間を通過する際、トナーが熔融状態まで熱加熱され、通過後冷却されて記録紙 P 上にトナーが定着される。

なお、定着装置についてもその種類に特に限定はなく、ここで用いたものをはじめ、熱ローラ定着、フラッシュ定着、オープン定着、圧力定着など、任意の方式による定着装置を設けることができる。

## 【0086】

以上のように構成された電子写真装置では、次のようにして画像の記録が行なわれる。即ち、まず感光体 1 の表面（感光面）が、帯電装置 2 によって所定の電位（例えば -600 V）に帯電される。この際、直流電圧により帯電させても良く、直流電圧に交流電圧を重ねさせて帯電させてもよい。

続いて、帯電された感光体 1 の感光面を、記録すべき画像に応じて露光装置 3 により露光し、感光面に静電潜像を形成する。そして、その感光体 1 の感光面に形成された静電潜像の現像を、現像装置 4 で行なう。

## 【0087】

現像装置 4 は、供給ローラ 43 により供給されるトナー T を、規制部材（現像ブレード）45 により薄層化するとともに、所定の極性（ここでは感光体 1 の帯電電位と同極性であり、負極性）に摩擦帯電させ、現像ローラ 44 に担持しながら搬送して、感光体 1 の表面に接触させる。

現像ローラ44に担持された帯電トナーTが感光体1の表面に接触すると、静電潜像に対応するトナー像が感光体1の感光面に形成される。そしてこのトナー像は、転写装置5によって記録紙Pに転写される。この後、転写されずに感光体1の感光面に残留しているトナーが、クリーニング装置6で除去される。

#### 【0088】

トナー像の記録紙P上への転写後、定着装置7を通過させてトナー像を記録紙P上へ熱定着することで、最終的な画像が得られる。

なお、画像形成装置は、上述した構成に加え、例えば除電工程を行なうことができる構成としても良い。除電工程は、電子写真感光体に露光を行なうことで電子写真感光体の除電を行なう工程であり、除電装置としては、蛍光灯、LED等が使用される。また除電工程で用いる光は、強度としては露光光の3倍以上の露光エネルギーを有する光である場合が多い。

#### 【0089】

また、画像形成装置は更に変形して構成してもよく、例えば、前露光工程、補助帯電工程などの工程を行なうことができる構成としたり、オフセット印刷を行なう構成としたり、更には複数種のトナーを用いたフルカラータンデム方式の構成としてもよい。

なお、電子写真感光体1を、帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5、クリーニング装置6、及び定着装置7のうち1つまたは2つ以上と組み合わせて、一体型のカートリッジ（以下適宜「電子写真感光体カートリッジ」という）として構成し、この電子写真感光体カートリッジを複写機やレーザービームプリンタ等の電子写真装置本体に対して着脱可能な構成にしてもよい。この場合、例えば電子写真感光体1やその他の部材が劣化した場合に、この電子写真感光体カートリッジを画像形成装置本体から取り外し、別の新しい電子写真感光体カートリッジを画像形成装置本体に装着することにより、画像形成装置の保守・管理が容易となる。

#### 【実施例】

#### 【0090】

以下、本発明を製造例、実施例及び比較例によりさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例は、本発明を詳細に説明するために示すものであり、本発明はその趣旨に反しない限り、以下に示した製造例および実施例に限定されるものではない。また、以下の製造例、実施例及び比較例中の「部」の記載は、特に指定しない限り「重量部」を示す。

#### 製造例1

4-フルオロフタロニトリル16部、3塩化ガリウム5部、および $\alpha$ -クロロナフタレン9.5部を混合し、窒素雰囲気下、200℃で15時間反応させた。反応後、析出した固体を濾別し、該固体を室温条件でN-メチルピロリドン46.5部と混合して濾別するという洗浄工程を2回繰り返した。その後、同様の洗浄工程において混合する溶媒を、メタノール35.6部、水4.5部、メタノール35.6部の順に変更して洗浄し、乾燥したところ、図2に示す粉末X線スペクトルを示す化合物を得た。

#### 【0091】

なお、粉末X線回折は、以下の条件で行なった。

- ・粉末X線回折装置：PANalytical PW1700
- ・X線管球：Cu
- ・管電圧：40kV
- ・管電流：30mA
- ・走査軸： $\theta/2\theta$
- ・測定範囲（ $2\theta$ ）：3.0°～40.0°
- ・測定モード：Continuous
- ・読み込み幅：0.05°
- ・走査速度：3.0°/min
- ・DS：1°
- ・SS：1°

・RS: 0.20 mm

【0092】

得られた化合物の質量分析(DCI法)から得られた結果は、分子イオンピーク(マイナスイオン)が688ならびに690であり、Ga同位体パターンからも得られた化合物はテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニンであることが分かった。なお、質量スペクトル測定は、以下の条件で行なった。

測定方法: MALDI-TOF-MS測定

装置: Applied Biosystems製 Voyager Elite-DE

測定条件

検出イオン: ネガティブ

測定モード: リフレクターモード

加圧電圧: 20 kV

マトリックス: 無し

得られた化合物のIRスペクトルを図3に示す。

【0093】

製造例2

製造例1において得られたテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニン5部と、直径約1 mmの球形ガラスビーズ150部との混合物を、容積250 mlのポリエチレン瓶の中に、空間の占める容積が約半分となるように充填し、塗料分散試験器(ペイントシェーカー)により20時間振盪処理し、無定形化した。処理後、ビーズと固体を分離した。固体はメタノール中で30分攪拌後、濾別、乾燥し、図4に示す粉末X線スペクトルを示すテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニンを得た。

【0094】

製造例3

特開昭61-239248号公報の実施例において、[I. チタニルフタロシアニンの製造]の項に記載された方法に準拠して製造した $\alpha$ 型オキシチタニウムフタロシアニン8部、製造例1で得られたテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニン2部、および直径約1 mmのガラスビーズ400部の混合物を、容積250 mlのポリエチレン瓶の中に、空間の占める容積が約半分となるように充填し、塗料分散試験器(ペイントシェーカー)により20時間振盪処理し、無定形化した。処理後、得られたフタロシアニン組成物10部に対してメチルエチルケトン80.5部を混合し、4時間攪拌した後にビーズを分離、更にフタロシアニン組成物を濾過し、乾燥して、図5に示す粉末X線スペクトルを示すフタロシアニン組成物を得た。

【0095】

製造例4

製造例3で用いた $\alpha$ 型オキシチタニウムフタロシアニン8部の代わりに、特開平5-098181号公報に記載の合成例、および該公報の実施例1に記載の方法に準拠して製造したクロロガリウムフタロシアニン8部を使用し(但し、合成の際使用する溶媒に、1-クロロナフタレンを用いた。)、塗料分散試験器(ペイントシェーカー)処理後に、メチルエチルケトンの代わりにテトラヒドロフラン89部を使用した以外は、製造例3と同様にして、図6に示す粉末X線スペクトルを示すフタロシアニン組成物を得た。

【0096】

比較製造例1

特開平2-289658号公報中の実施例2に記載の方法に準拠し、比較製造例1で製造した $\alpha$ 型オキシチタニウムフタロシアニンを処理することにより、図7に示す粉末X線スペクトルを持つD型オキシチタニウムフタロシアニンを得た。

【0097】

実施例1

製造例1で製造したテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニン4部、4-メチルー4-メトキシ-2-ペンタノン30部、および1, 2-ジメトキシエタン270部を混合し

、サンドグラインダーで2時間分散処理をした後、得られた分散液にポリビニルブチラール1部、およびフェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド社製 PKHH）1部を加え、更にサンドグラインダーで1時間分散処理をすることにより、顔料分散液を得た。

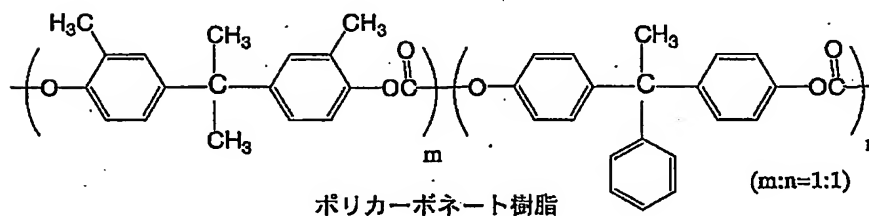
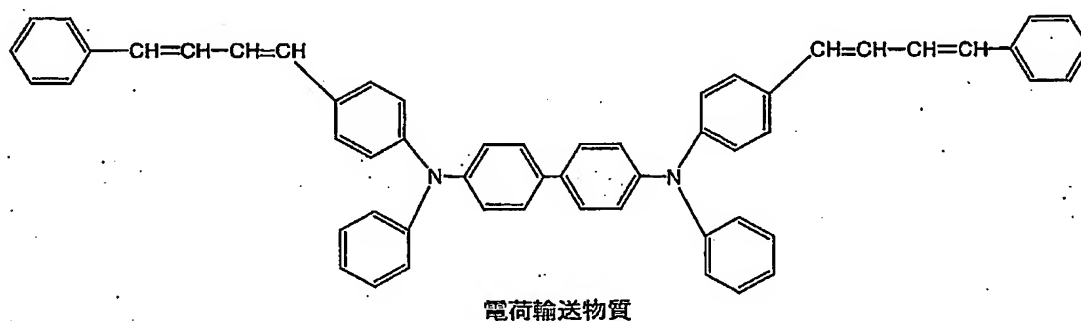
#### 【0098】

この分散液を、膜厚75 $\mu$ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に厚み70nmのアルミ蒸着層を形成した導電性支持体上に、乾燥後の膜厚が0.4 $\mu$ mになるようにワイヤーバーで塗布した後、乾燥して電荷発生層を形成させた。

この電荷発生層上に、下記に示す特開2002-80432の実施例1に記載の方法により製造された電荷輸送材料50部、下記に示すポリカーボネート樹脂100部、テトラヒドロフラン80部、およびトルエン20部と混合して製造した溶液を、乾燥後の膜厚が20 $\mu$ mとなるように塗布して、電荷輸送層を形成させ、電子写真感光体A1を作製した。

#### 【0099】

##### 【化7】



#### 【0100】

##### 実施例2

実施例1で使用したテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニンの代わりに、製造例2で得られたテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニンを使用した以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体A2を作製した。

##### 実施例3

実施例1で使用したテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニンの代わりに、製造例3で得られたフタロシアニン組成物を使用した以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体A3を作製した。

#### 【0101】

##### 実施例4

実施例1で使用したテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニンの代わりに、製造例4で得られたフタロシアニン組成物を使用した以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体A4を作製した。

##### 比較例1

実施例1で使用したテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニンの代わりに比較製造例1で製造したオキシチタニウムフタロシアニンを使用した以外は、実施例1と同様にし、比較感光体B1を作製した。

#### 【0102】

##### 〔感光体評価〕

実施例および比較例で製造した感光体の、使用環境変動に対する電気特性の変化を測定した。電子写真学会測定標準に従って作製された電子写真特性評価装置（続電子写真技術の基礎と応用、電子写真学会編、コロナ社、404～405頁記載）を使用し、上記感光体をアルミニウム製ドラムに貼り付けて円筒状にし、アルミニウム製ドラムと感光体のアルミニウム基体との導通を取った上で、ドラムを一定回転数で回転させ、帯電、露光、電位測定、除電のサイクルによる電気特性評価試験を行った。その際、初期表面電位を $-700\text{ V}$ とし、露光には $780\text{ nm}$ 、除電には $660\text{ nm}$ の単色光を用いた。露光後の感光体表面電位の露光光量依存性を示す指標として、表面電位を $-350\text{ V}$ とするのに要する露光量（以下、半減露光量、または $E1/2$ と記載することがある）および、 $-140\text{ V}$ （初期帯電電位の $1/5$ ）とするのに要する露光量（ $E1/5$ と記す）を測定し、それが環境によってどの程度変わるか、その変動率によって評価した。なお露光から電位測定に要する時間を $100\text{ ms}$ とした。

#### 【0103】

測定環境は、温度 $25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $50\%$ （以下、N環境と記載することがある）、および温度 $5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $10\%$ （以下、L環境と記載することがある）で行った。N環境の感度に対するL環境の感度（半減露光量）の変動割合を $\Delta E1/2\%$ 、N環境の $E1/5$ に対するL環境の $E1/5$ の変動割合を $\Delta E1/5\%$ とし、表1に示す。変動割合の値が小さいほど、環境によって影響を受けにくく、安定した特性を示すと言える。なお、上記 $\Delta E1/2$ 、 $\Delta E1/5$ は下記の式により算出される。

$\Delta E1/2: 100 \times [1 - \{(L\text{環境の} E1/2) / (N\text{環境の} E1/2)\}]$  の絶対値

$\Delta E1/5: 100 \times [1 - \{(L\text{環境の} E1/5) / (N\text{環境の} E1/5)\}]$  の絶対値

#### 【0104】

##### 〔表2〕

表2

電子写真感光体	$\Delta E1/2\%$	$\Delta E1/5\%$
A1	16.1	17.8
A2	15.5	21.9
A3	11.7	18.7
A4	13.6	23.9
B1	33.3	42.0

#### 【0105】

表1結果から明らかなように、本発明の電子写真感光体は、使用環境が変化しても電気特性の変動が小さく、電気特性のバランスが良い。したがって、繰り返し使用して周囲の温度や湿度が変動しても、感光体としての特性変動が小さく、電子写真感光体として好適である。

##### 〔産業上の利用可能性〕

#### 【0106】

本発明のフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物を含有する電子写真感光体は、使用環境の変動に対しても、電気特性が安定しており、各種環境下で繰り返し使用することができる。従って、電子写真技術を用いた複写機、プリンタ、ファクス等の各種電子写真デバイスの用途に、好適に使用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【0107】

【図1】本発明の電子写真感光体を用いた画像形成装置の一例を示す模式図である。

【図2】製造例1のテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図である。

【図3】製造例1のテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニンの赤外吸収スペクトルである。

【図4】製造例2のテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図である。

【図5】製造例3のフタロシアニン混晶物の粉末X線回折図である。

【図6】製造例4のフタロシアニン混晶物の粉末X線回折図である。

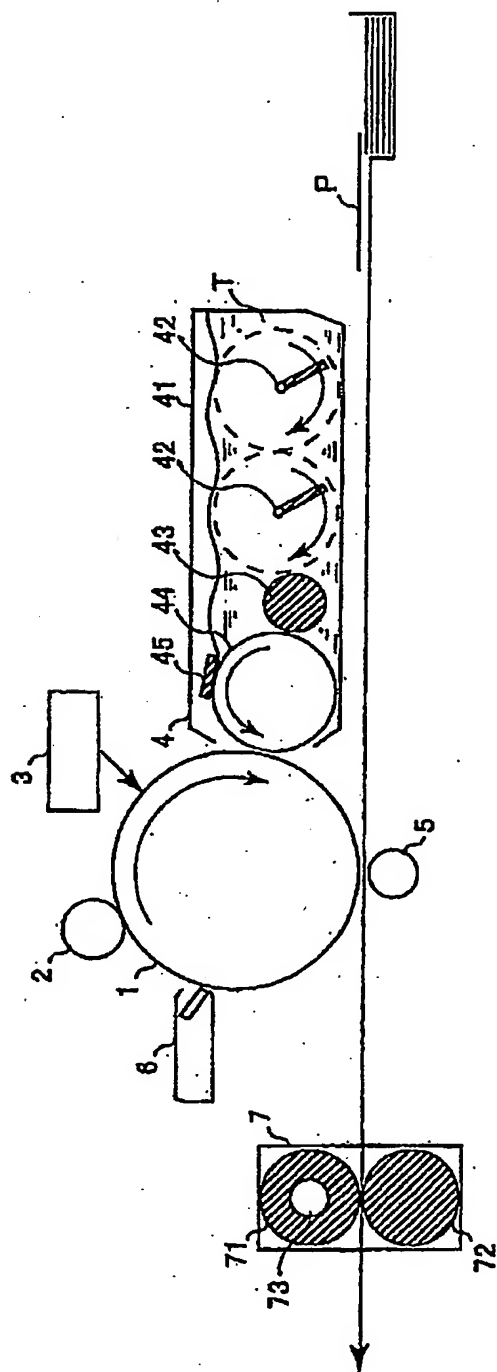
【図7】比較製造例1のオキシチタニウムフタロシアニンの粉末X線回折図である。

## 【符号の説明】

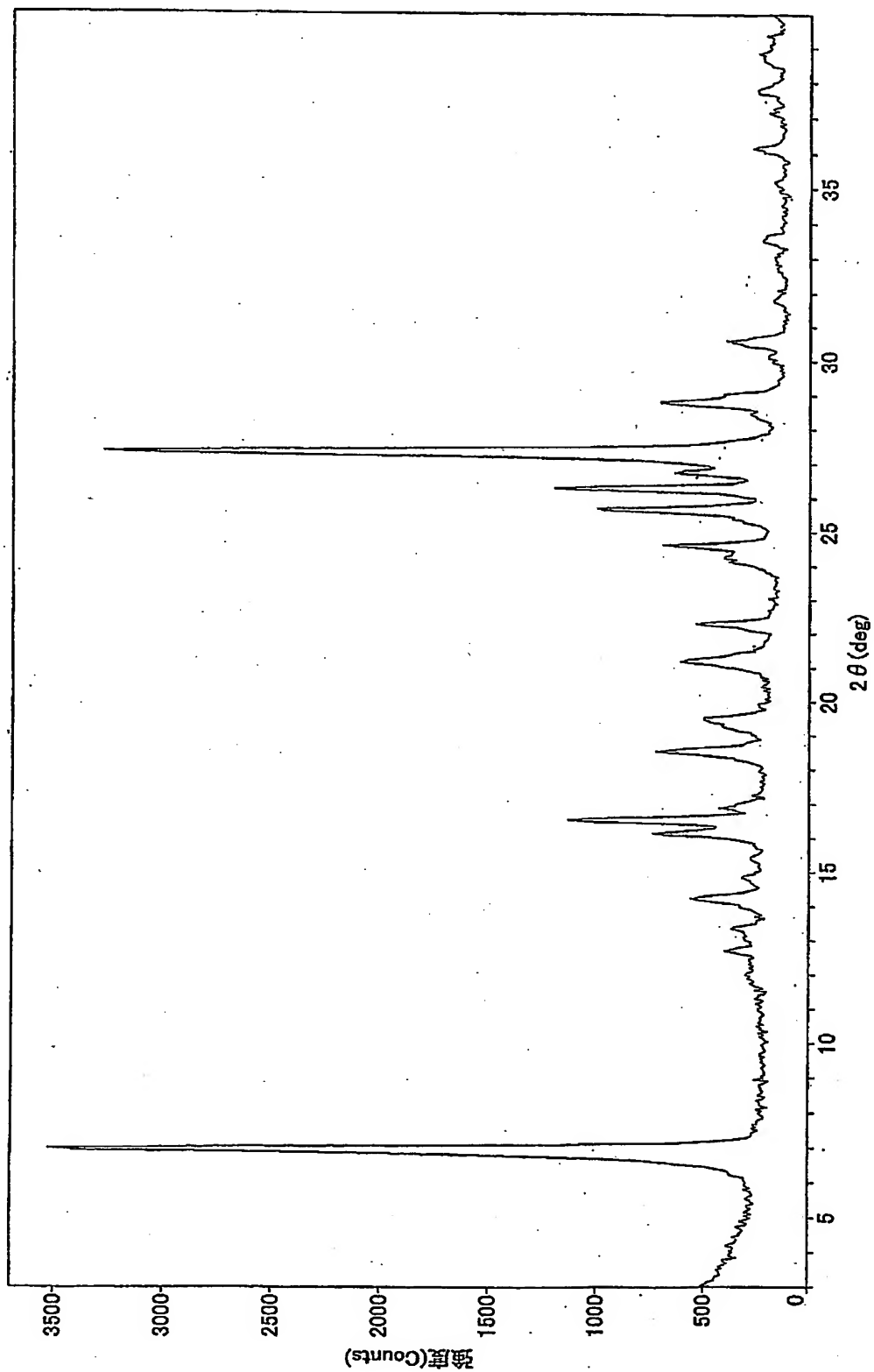
【0108】

- 1 感光体
- 2 帯電装置（帯電ローラ）
- 3 露光装置
- 4 現像装置
- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置
- 7 定着装置
- 41 現像槽
- 42 アジテータ
- 43 供給ローラ
- 44 現像ローラ
- 45 規制部材
- 71 上部定着部材（定着ローラ）
- 72 下部定着部材（定着ローラ）
- 73 加熱装置
- T トナー
- P 記録紙

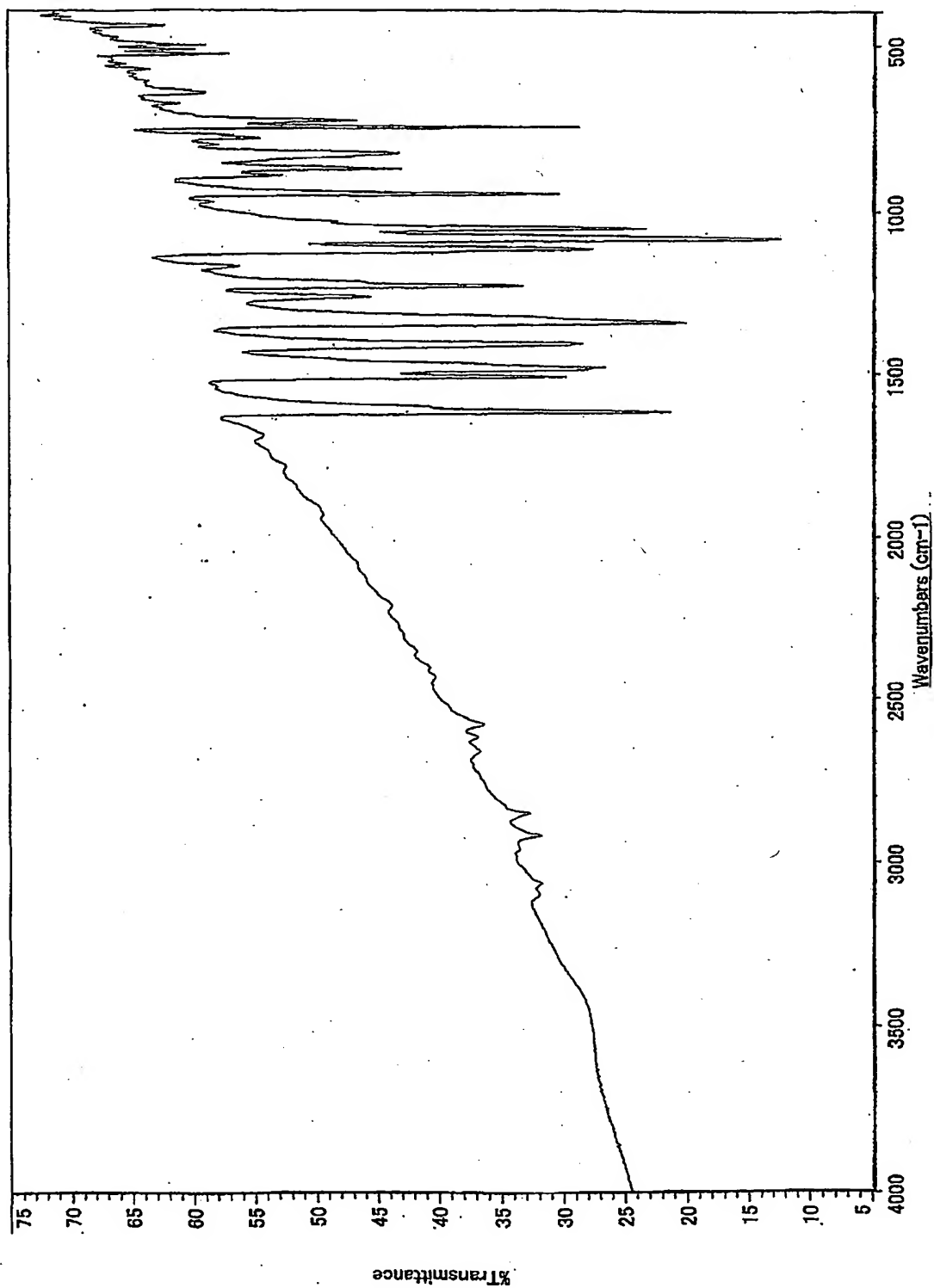
【書類名】 図面  
【図1】



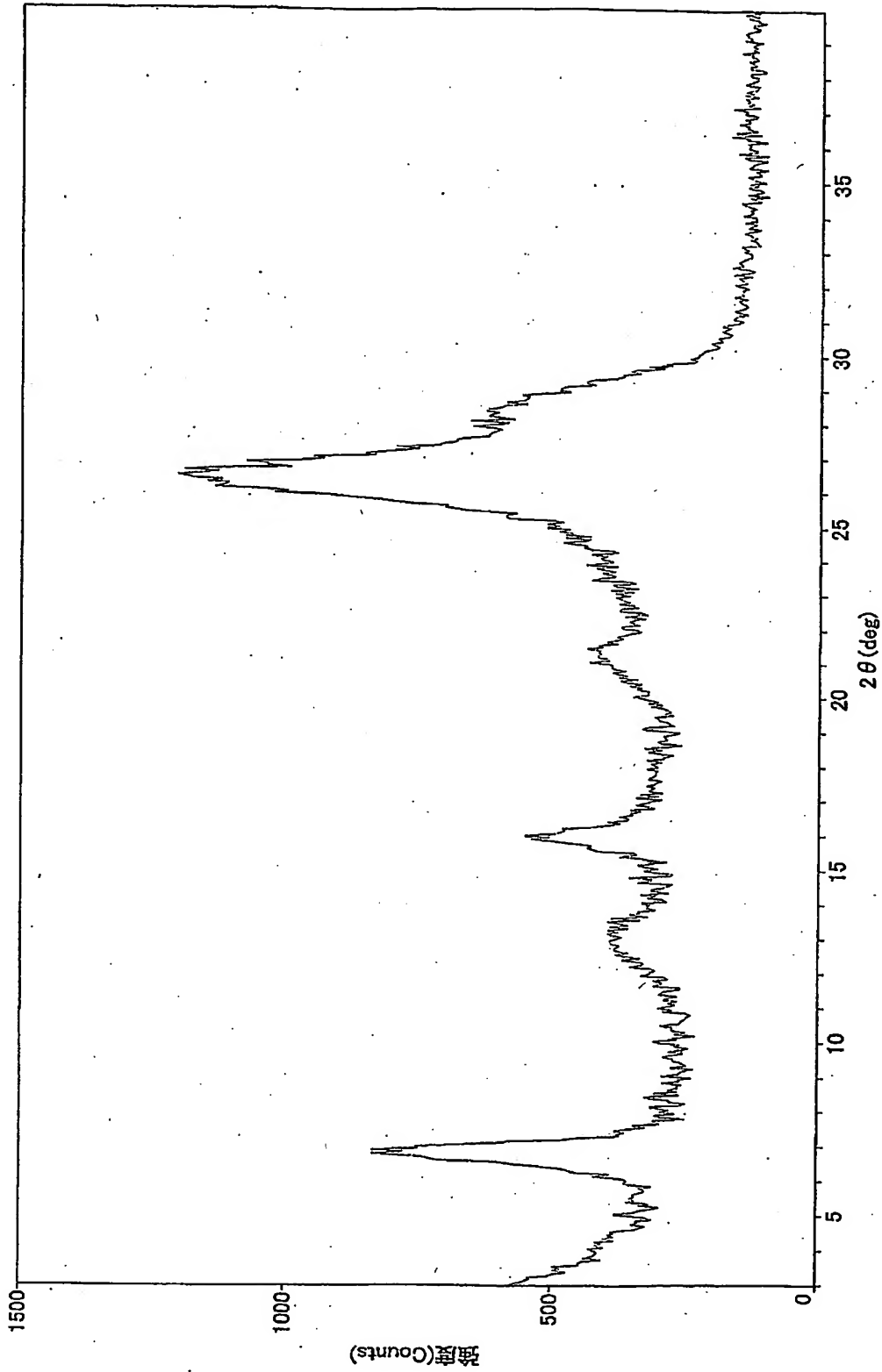
【図 2】



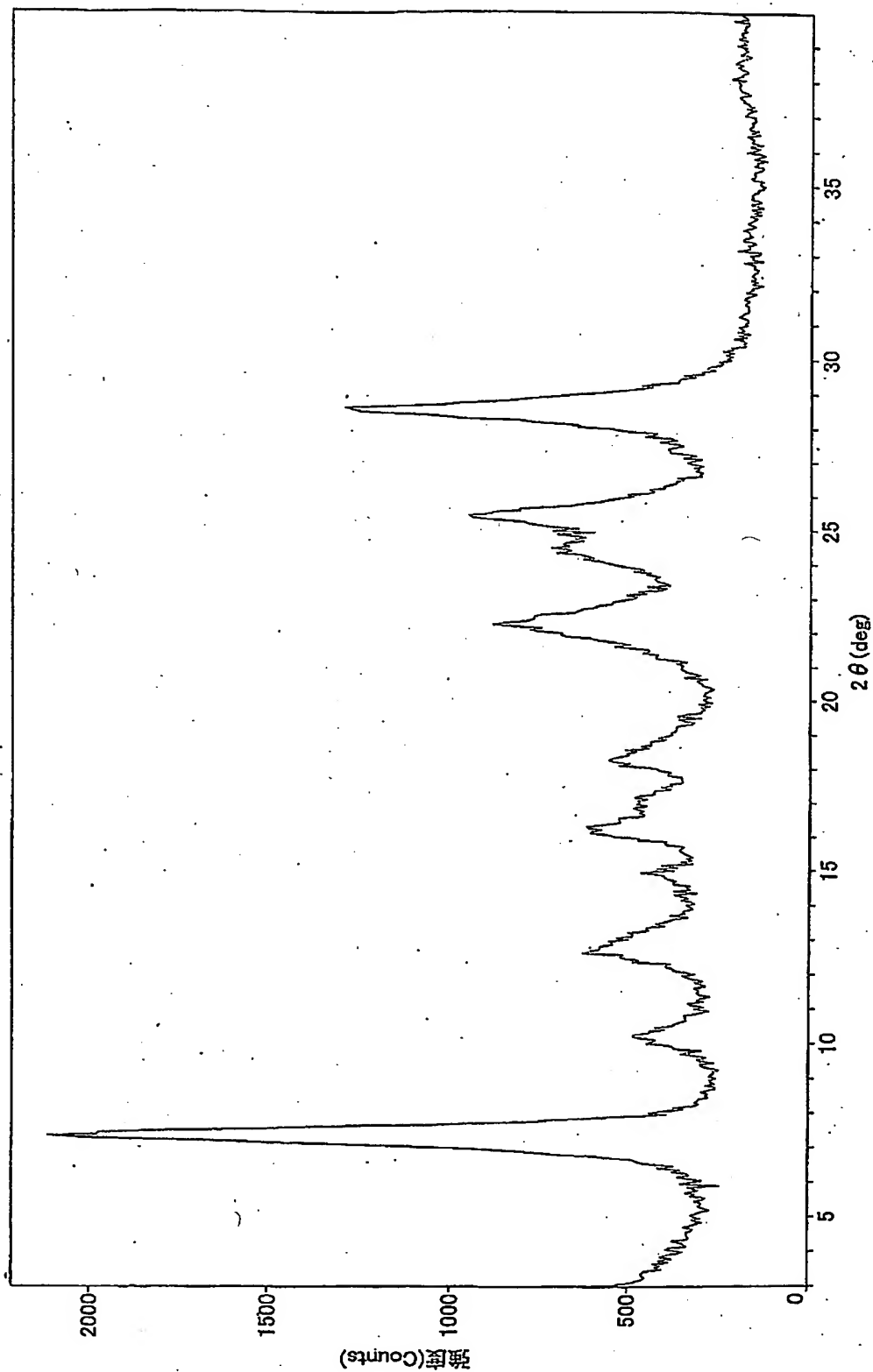
【図3】



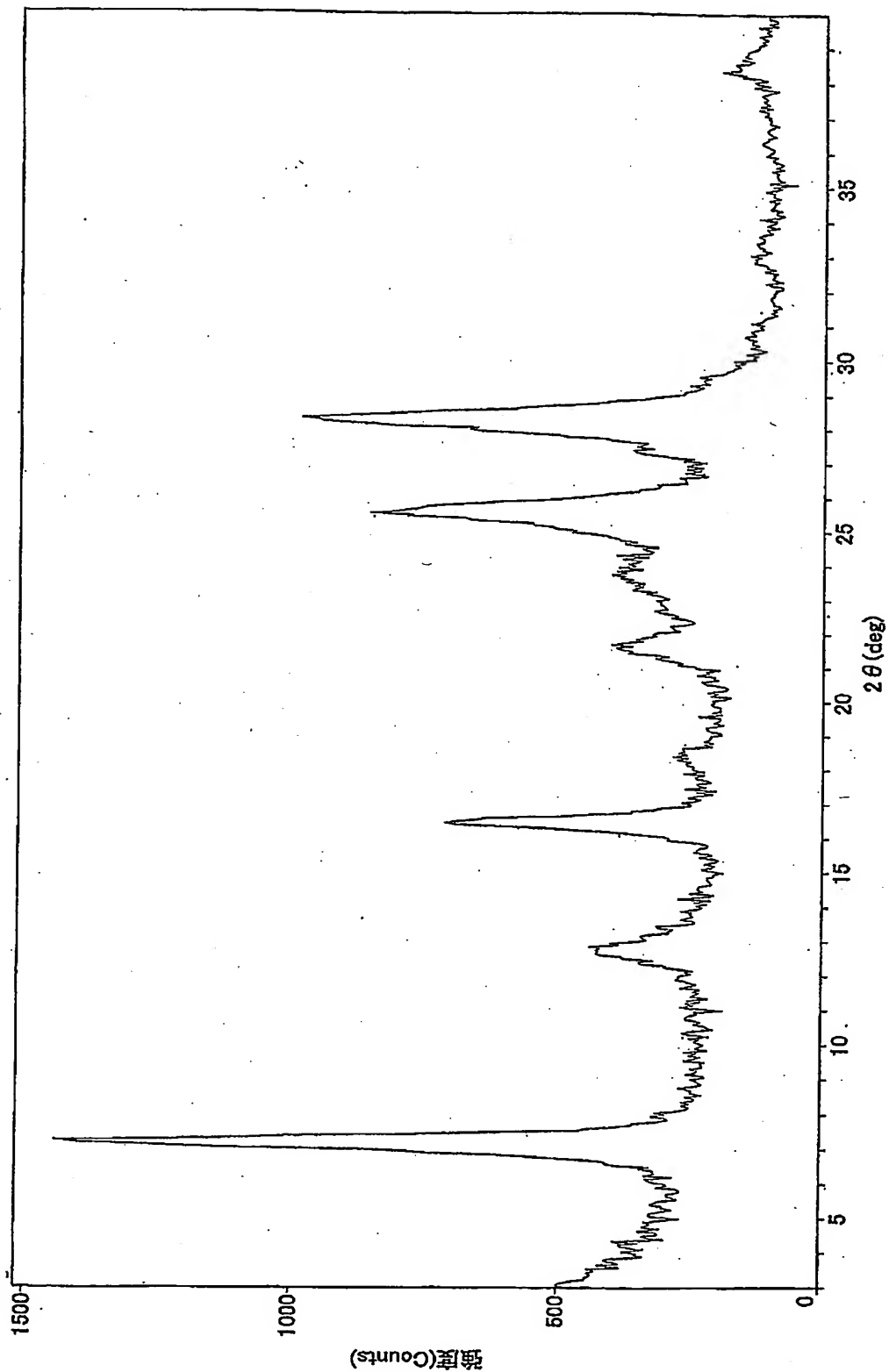
【図4】



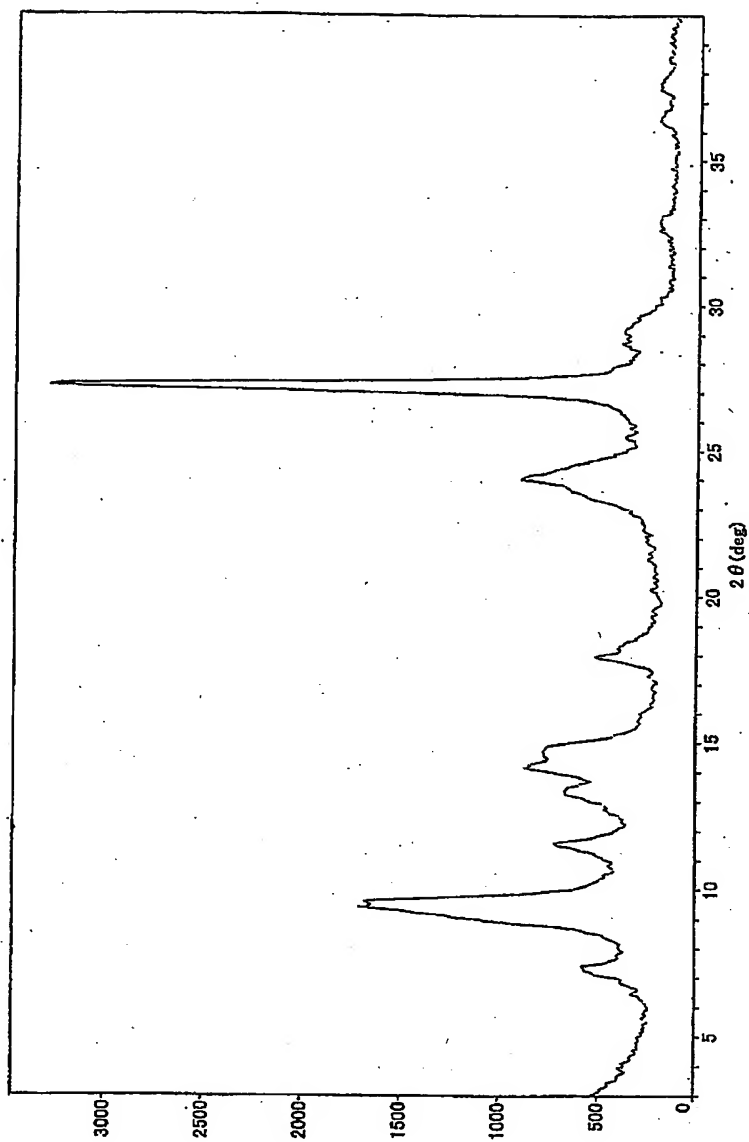
【図 5】



【図6】



【図7】

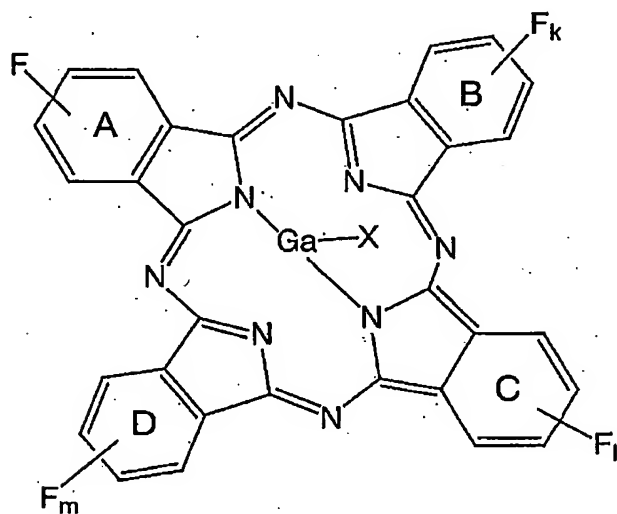


## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 温度や湿度等の異なる種々の使用環境においても、感度、応答性、残留電位などの使用環境変化に対する特性変動が少なく、バランスのとれた感光体電子写真用感光体を提供すること。

【解決手段】 導電性基体上に感光層を有する電子写真用感光体において、該感光層中に下記一般式(1)で表されるフッ素置換ガリウムフタロシアニン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。



(式(1)中、Xはハロゲン原子を表し、k, l, mは置換するフッ素原子の個数を表す。k, l, mは、各々独立に0～4の整数である。)

【選択図】 なし

特願2004-060851

出願人履歴情報

識別番号

[000005968]

1. 変更年月日

2003年10月10日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都港区芝五丁目33番8号

氏名

三菱化学株式会社